

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345717

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 309/14		7419-4H		
303/44		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-134343

(22) 出願日 平成5年(1993)6月4日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 松岡 亨

山口県新南陽市富田3075番地

(72) 発明者 池田 幸悦

山形県酒田市大字北沢字鍋倉18

(72) 発明者 藤原 時彦

山形県酒田市東泉町4-14-7

(54) 【発明の名称】 アミノエタンスルホン酸類の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 未精製のβ-クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩とアミン類との反応により得られるアミノエタンスルホン酸類の簡便かつ効率的な精製方法を提供する。

【構成】 得られたアミノエタンスルホン酸類をアルカリ金属塩に変換した後、水溶液を蒸留し、蒸留後の水溶液中のアルカリ金属塩をアミノエタンスルホン酸類に変換し、晶出、濾過を繰り返して不純物を除去して、最終的に、高純度のアミノエタンスルホン酸類を晶出させる。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345717

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 20 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 309/14		7419-4H		
303/44		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-134343

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 6 月 4 日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 松岡 亨

山口県新南陽市富田3075番地

(72) 発明者 池田 幸悦

山形県酒田市大字北沢字鍋倉18

(72) 発明者 藤原 時彦

山形県酒田市東泉町 4-14-7

(54) 【発明の名称】 アミノエタンスルホン酸類の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 未精製のβ-クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩とアミン類との反応により得られるアミノエタンスルホン酸類の簡便かつ効率的な精製方法を提供する。

【構成】 得られたアミノエタンスルホン酸類をアルカリ金属塩に変換した後、水溶液を蒸留し、蒸留後の水溶液中のアルカリ金属塩をアミノエタンスルホン酸類に変換し、晶出、濾過を繰り返して不純物を除去して、最終的に、高純度のアミノエタンスルホン酸類を晶出させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) β -クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩類水溶液と、アンモニアまたはN-置換アミンとを反応させて得られるアミノエタンスルホン酸アンモニウム塩またはN-置換アミノエタンスルホン酸N-置換アミン塩に、アルカリ金属水酸化物を加え、アルカリ金属塩に変換した後、反応水溶液を蒸留し、(II)得られた水溶液に鉍酸を加え、 $\text{pH}=4.5\sim 7.0$ に調整し、前記アルカリ金属塩をアミノエタンスルホン酸またはN-置換アミノエタンスルホン酸に変換し、(III)得られた水溶液を大気圧下もしくは減圧下に水を蒸発して濃縮し、その飽和水溶液とした後、この飽和水溶液を 20°C 以下に冷却し、晶出した不純物をろ過により除去し、(IV)得られた水溶液を、再度大気圧下もしくは減圧下に水を蒸発させ、不純物を部分的に晶出させつつ濃縮し、この晶出物を 80°C 以上の保温下にろ過して固-液分離し、(V)得られた分離液に、その水溶液の3.5%以上30%以下の量の水を加えて希釈した後、その希釈水溶液を常温に冷却して、アミノエタンスルホン酸または、N-置換アミノエタンスルホン酸を部分的に晶出させ、この晶出物を常温下に固-液分離する工程からなるアミノエタンスルホン酸類の精製方法。

【請求項2】工程(V)で得られた分離液を工程(I)で得られる水溶液と混合し、工程(I)から工程(V)を繰り返すことを特徴とするアミノエタンスルホン酸類の循環精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1, 2-ジクロロエタンと亜硫酸アルカリ金属塩から合成された、アルカリ金属塩酸塩、1, 2-エタンスルホン酸アルカリ金属塩(以下、EDSアルカリ金属塩と称す)等を不純物として含む、未精製 β -クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩(以下CESアルカリ金属塩と称す)水溶液を原料とし、この水溶液をアンモニア、または、N-置換アミン類(以下これらを併せて、単にアミン類と称す)と反応させて得られる、アミノエタンスルホン酸、またはN-置換アミノエタンスルホン酸(以下これらを併せてアミノエタンスルホン酸類と称す)の精製方法に関する。

【0002】前記、アミン類がアンモニアである場合に得られるアミノエタンスルホン酸はタウリンと称される医薬原体である。またアミン類がメチルアミンである場合に得られるメチルアミノエタンスルホン酸をアルカリ金属水酸化物の存在下、脂肪酸クロライド等と反応させると、アシル化物が得られ、このアシル化物はIgepon Tの名称で、古くから知られる界面活性剤であり、耐硬水性の人体に害のない優れたアミノ酸系洗浄剤として利用されている。

【0003】

【従来の技術】従来、アミノエタンスルホン酸の精製方

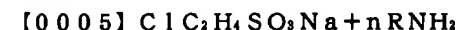
2

法として、(1)エチルアルコールを媒体とする抽出法(Ind. & Eng. chem., 39 906~9 (1947))

(2)水を媒体とする晶析法(ドイツ特許第1122540号)

が知られている。

【0004】(1)の方法は、式①に示すように、精製CESナトリウムを大過剰のアミン類と反応させ、過剰アミン類を蒸留により除去した後、式②に示すように、塩酸を加え、アミノエタンスルホン酸類とし、この水溶液を蒸発乾固した後、大量の95%エチルアルコールを加え、アミノエタンスルホン酸類を抽出し、このアミノエタンスルホン酸類を抽出したアルコール性水溶液を冷却して、アミノエタンスルホン酸類を晶出させて、固-液分離するアミノエタンスルホン酸類結晶の取得方法である。



(R=水素、または炭化水素からなるアルキル基。n=15~20)

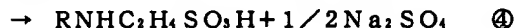
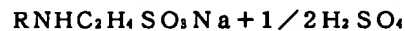


(Rは上記に同じ)

同法をアミノエタンスルホン酸類の商業的精製法として採用した場合、原料CESナトリウム塩の精製工程を必要とし、さらに、抽出媒体として用いた大量のアルコールの回収、精製工程を要した上、1回の操作では高純度品が得られず、高純度品を得るには、上記抽出操作を繰り返さなければならない。

【0006】また、不純物として、食塩、アミン類塩化物をほぼ等化学当量含む固形物を排出するので、これを廃棄することは環境保全上、好ましくなく、その分離工程を要する等煩雑な工程となる。

【0007】(2)の方法は、式③、④に示すように、元来イセチオン酸を原料とする、アミノエタンスルホン酸類の精製方法であり、EDSアルカリ金属塩の除去は考慮されていない。



(R及びnは前記に同じ)

即ち、同法は式③で得られたアミノエタンスルホン酸ナトリウム塩類水溶液に式④に示すように、硫酸、塩酸等の鉍酸を加え、アミノエタンスルホン酸類に変換した後、その水溶液を濃縮して、芒硝等の鉍酸ナトリウム塩を部分的に晶出させ、この晶出鉍酸ナトリウム塩を 70°C 以上の温度で固-液分離して得られるろ液を常温に冷却する事により、アミノエタンスルホン酸類を部分的に晶出させ、固-液分離により、その結晶を取得する方法

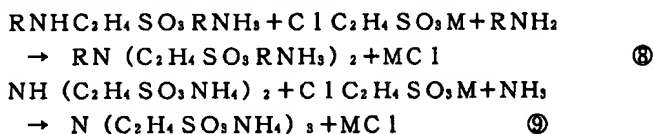
であり、分離液はいまだアミノエタンスルホン酸類を多量に含んでいるので、回収循環される。

【0009】本発明者らが検討した結果、同法のように脱塩濾液を単に冷却したのではその溶解平衡の関係上、アミノエタンスルホン酸類の晶出に際し、少量ながら鉍酸ナトリウム塩類が一部晶出するので、高純度アミノエタンスルホン酸類の取得は不可能であることが判明した。

【0010】また、不純物としてEDSアルカリ金属塩は含まれていないものの、エチレングリコール類のほか、ドイツ民主主義共和国特許第219,023号に見られるように、式③の反応にあつては、イセチオン酸塩が非常に反応性に乏しいので、高温、高压下の反応条件下にもかかわらず、その反応を完結することができず、未反応イセチオン酸塩が残存し、また式③の反応は選択性も良くなく、生成アミノエタンスルホン酸塩がイセチオン酸塩と反応し、化学式 $\text{RN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ で示されるアミノエタンスルホン酸塩、アミノトリエタンスルホン酸塩等が含まれている。これらの不純物のうちエチレングリコール、イセチオン酸等はアミノエタンスルホン酸類に比し、溶解度が非常に高く、アミノエタンスルホン酸類の結晶の分離液に蓄積され、順次粘度の上昇をきたし、濾過性を損ねるのを防ぐため、この分離液は多量のアミノエタンスルホン酸類を含んでいるにもかかわらず、適時放出しなければならず、これはアミノエタンスルホン酸の収率を著しく低下させることとなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩、EDSアルカリ金属塩等の不純物を含んだ未精製のCESアルカリ金属



(R, Mは上記に同じ)

従って、本発明で得られるアミノエタンスルホン酸類水溶液には、大量のアルカリ金属塩酸塩等の無機塩のほか、少量のEDSアルカリ金属塩、アミノジエタンスルホン酸類、アミノトリエタンスルホン酸類が不純物として含まれている。本発明の方法においては、まず式⑤、⑥の反応で得られた水溶液を蒸留し、式⑤で過剰に供給され、式⑥で遊離したアミン類を分離除去する。

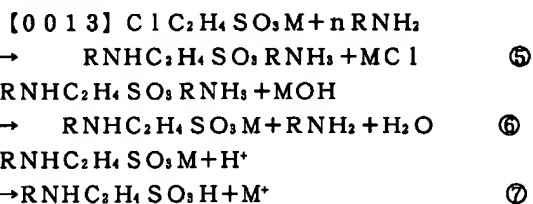
【0015】次に、本発明者らはEDSアルカリ金属塩は、その溶解度が温度依存性を有するとともに、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩等の無機塩の存在下では、さらにその溶解度が低下し、前記無機塩濃度が高いほど、低温域でのEDSアルカリ金属塩の溶解度は低下することを見出し、本発明に到達した。

【0016】即ち、式⑦に示したように塩酸、硫酸等の

*塩を原料として合成されたアミノエタンスルホン酸類の精製にあたり、水を媒体とし、回収分離液を放出することなく、高収率で、高純度アミノエタンスルホン酸類結晶を取得する、アミノエタンスルホン酸類の精製方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、商業的に、大量安価に生産されている、1,2-ジクロロエタンと亜硫酸アルカリ金属塩あるいはビニルクロライドと重亜硫酸アルカリ金属塩から製造される、未精製CESアルカリ金属塩を原料とし、式⑤、⑥、⑦に示すように、これをアミン類等と反応させて得られる、アミノエタンスルホン酸類の精製方法にあり、以下その詳細について説明する。



(R:水素、または炭化水素からなるアルキル基、n=2以上の整数値、M=Na, K等のアルカリ金属、 $\text{H}^+=\text{HCl}$ 、 H_2SO_4 等の鉍酸)本発明の技術にあつて、式⑤に用いられる未精製CESアルカリ金属塩水溶液には、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩等の無機塩類のほか、EDSアルカリ金属塩が不純物として含まれており、式⑤では大過剰量のアミン類が供給されるが、アミン供給量が少ないと、式⑧、⑨の副反応により、アミノジエタンスルホン酸アミン類塩、アミノトリエタンスルホン酸アミン類塩を副生する。

【0014】

鉍酸を加え、 $\text{pH}=4.5 \sim 7.0$ に調整し、アミノエタンスルホン酸類に変換し、この水溶液を大気圧下、もしくは減圧下に濃縮して、その飽和溶解度液とした水溶液を、常温以下に冷却し、不純物であるEDSアルカリ金属塩を晶出させ、晶出固形物をろ過等の固-液分離法により除去する。この工程の前に、晶出している無機塩を分離するために、必要に応じて、80℃の高温でろ過してもよい。

【0017】このように、アミノエタンスルホン酸類を晶出させないで、EDSアルカリ金属塩を選択的に晶出させるには、水溶液部にあって、アミノエタンスルホン酸類濃度 $\leq 38.5\%$ 、無機塩濃度 $\leq 17.5\%$ の飽和溶解度水溶液に濃縮した後、常温以下、好ましくは20℃以下0℃以上に冷却し、EDSアルカリ金属塩を晶析する。

【0018】このEDSアルカリ金属塩を分離した水溶液は大気圧下、もしくは減圧下で再度濃縮し、今度はアルカリ金属塩酸塩等の無機塩類を80℃以上の高温域で部分的に晶出させ、晶出無機塩を高温下のろ過により固一液分離し、除去するものである。アミノエタンスルホン酸類の水溶液にあって、これを晶出させず前記無機塩を選択的に晶出させるには、水溶液部にあってアミノエタンスルホン酸濃度 $\geq 40\%$ 、無機塩類濃度 $\leq 17\%$ 、望ましくはアミノエタンスルホン酸濃度 $= 52.5 \sim 55\%$ 、無機塩類濃度 $= 13.5 \sim 15\%$ に濃縮するのが良い。

【0019】次いで、無機塩類を部分的に除去した分離液に、分離液の3.5%以上30%以下、望ましくは3.8%以上、5%以下の水を加えて希釈した後、その希釈水溶液を常温、具体的には、約20℃に冷却し、アミノエタンスルホン酸類を部分的に晶出させ、晶出アミノエタンスルホン酸類を常温下にろ過により、固一液分離して取得するものである。この分離ろ液ははまだ大量のアミノエタンスルホン酸類を含んでいるので、回収循環される。この分離ろ液を戻す工程は式⑥によりアミン類を除去したアミノエタンスルホン酸アルカリ金属塩水溶液に混合するのが好ましいが、pH調整した後の水溶液と混合しても良い。

【0020】このように、本発明の方法においては、アミノエタンスルホン酸類の晶出工程で脱塩ろ液を希釈するのは高純度品を得るためである。すなわち、水で希釈しないで無機塩分離ろ液を冷却すると、前述したように、その溶解平衡の関係上、アミノエタンスルホン酸類とともに、少量ながらアルカリ金属塩酸塩等の無機塩が晶出し、そのろ過ケーキをいくら水で洗浄しても、アミノエタンスルホン酸類の溶解度が前記無機塩類に比し非常に高く、アミノエタンスルホン酸類を溶解するのみで、これら無機塩を除くことができず、高純度アミノエタンスルホン酸類を取得することができない。

【0021】そのような希釈水の添加割合として、無機塩分離ろ液の3.8~5.0%量の水を加えるのが望ましく、さらに多く水を加えても高純度アミノエタンスルホン酸類は得られるが、水の添加量が多くなるほど、その晶出物が少なくなるので望ましくない。

【0022】さらにアミノエタンスルホン酸類の分離ろ液にあって、式⑧、⑨により、副生したアミノジエタンスルホン酸類、アミノトリエタンスルホン酸類が蓄積されるが、本発明者らの測定実験によると、これら不純物の溶解度はアミノエタンスルホン酸類とほぼ同じ程度であるが、温度依存性が極めて乏しく、約60℃以上の高温域ではアミノエタンスルホン酸類より低くなるため、これが蓄積され、アミノエタンスルホン酸類とほぼ同程度の濃度となると、前記無機塩類の晶出工程で部分的に晶出し、平衡となるので、アミノエタンスルホン酸類に混入することはないことを本発明者らは見出し、本発明

の技術を完成したるものである。

【0023】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、

(1) 未精製CESを原料とし、これをアミン類と反応させて得られた水溶液から精製するので、原料CESの精製工程が省略できる。

【0024】(2) アルコール類等特別の化合物を媒体とすることなく、水を媒体として用いるので、媒体の回収、精製工程を必要とせず、また、それらに要するエネルギーも節減できる。

【0025】(3) アミノエタンスルホン酸類の分離ろ液を一部放出することなく、全量回収循環できるので、アミノエタンスルホン酸類の損失がなく、収率を高く保てる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1

1, 2ジクロロエタンと、亜硫酸ソーダから製造された未精製CESナトリウム塩水溶液と、液化メチルアミンとを反応させて得られた水溶液に、苛性ソーダを加えた後、遊離メチルアミンを蒸留により除いたpH=12.4の表1に示す組成液2650.0gを3リットルのセバブルフラスコに入れ、35%塩酸250.2gを加えpH=6.0に調整した。

【0028】このフラスコをオイルバスに浸漬して加熱し、-440mmHgの減圧下で濃縮した。

【0029】蒸発水量が約790mlとなった時点で、晶出物により液は白濁したがさらに濃縮を続け、蒸発水量1410mlとなった時点で濃縮を中断した。

【0030】濃縮液量は1484.9gであり、この濃縮液を約85℃の温水をジャケットに循環し保温された遠心ろ過機に注ぎ固一液分離したところ、1235.7gのろ液を得た。フラスコ内壁に若干の固形物が付着していたので、約10gの水を入れ固形物を溶解し、その水溶液は遠心ろ過ケーキの洗浄に用い、さらに新しい水27.4gで遠心ろ過ケーキを洗浄し、洗浄1次塩ケーキ228.5gと回収水溶液48.1gを得た。これら洗浄1次塩ケーキ及び洗浄回収水溶液の分析値は表1に示す通りであった。

【0031】ろ液を1時間かけて20℃まで冷却し、さらに、1時間、20℃に保持して、EDSナトリウム塩を晶出させた後、常温下に遠心ろ過機にかけ固一液分離した。ろ液量は1165.9gであり、遠心ろ過ケーキは前の場合と同様、約7gの水でフラスコを洗い、その水溶液はケーキの洗浄に用いるとともに、水10.5gでさらにケーキを洗浄し、洗浄EDSナトリウム塩ケーキ55.5gと、洗浄回収水溶液25.6gを得た。洗

7

浄EDSナトリウム塩ケーキ、同洗浄回収水溶液の分析値は、表1の通りであった。

【0032】EDSナトリウム塩を除去したろ液は再びオイルパスに浸漬し、-510mmHgの減圧下で水を蒸発して無機塩を晶出させつつ濃縮した。蒸発水量440mlとなった時点で濃縮を止めて濃縮液の計量をしたところ、濃縮液量は720.3gであった。

【0033】この濃縮液を約85℃の温水を循環し、保温した遠心ろ過機に注ぎ固-液分離し、562.8gのろ液を得た。

【0034】前の場合と同様、容器に約15gの水を入れ付着固形物を溶解洗浄し、その水溶液で遠心ケーキを洗浄するとともに、水24.4gで遠心ケーキを洗浄し、洗浄2次塩ケーキ149.9gと洗浄回収水44.6gを得た。これら洗浄2次塩ケーキ、同洗浄回収水の分析値は表1の通りであった。

【0035】このろ液に19.7gの水を入れ、85℃に昇温して透明液とした後、1時間かけて20℃に冷却し、さらに30分間20℃に保ち、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させた。この晶析液を常温の遠心ろ過

8

機に注ぎ、固-液分離し、421.8gのろ液を得た。遠心ケーキは、約8gの水で容器を洗浄した水で洗浄した後、さらに15.1gの新しい水で洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ、134.2gと、同洗浄回収水溶液41.5gを得た。これらの分析値を表1に示す。

【0036】さらにこの洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ118.7gを70℃に設定された真空乾燥機に入れ、約6時間乾燥し、108.8gの粉末を得た。メチルアミノエタンスルホン酸は液体クロマトグラフィーで分析し、EDSナトリウム塩、メチルアミノジエタンスルホン酸はイオンクロマトグラフィーで、食塩、芒硝は滴定法により、水分はカールフィッシャー法で分析し、メチルアミノエタンスルホン酸=98.71%、メチルアミノジエタンスルホン酸=0.04%、EDSナトリウム塩=0.02%、食塩=0.11%、芒硝=0.00%、水分=1.09%の値を得た。

【0037】

【表1】

実施例-1 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液 2550.0g	(2) 洗浄1次塩 ケーキ 221.5g	(3) 洗浄 回収水溶液 48.1g	(4) 洗浄EDS ナトリウム塩 55.5g	(5) 洗浄 回収水溶液 25.5g	(6) 洗浄2次塩 ケーキ 116.9g	(7) 洗浄 回収水溶液 44.5g	(8) 洗浄 回収水溶液 131.5g	(9) 洗浄 回収水溶液 41.5g	(10) 洗浄 回収水溶液 431.8g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	11.15	0.07	10.90	0.18	12.95	0.10	11.35	90.48	32.97	33.38
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.44	trace	0.43	trace	0.51	trace	0.45	0.03	4.27	2.14
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.83	trace	1.79	53.58	8.23	trace	0.55	trace	1.84	2.99
(4) 食 塩 (wt%)	11.38	90.99	20.77	0.14	9.87	90.61	18.46	0.10	10.01	16.26
(5) 芒 硝 (wt%)	1.19	2.01	1.20	26.04	1.09	2.41	0.15	trace	0.66	1.07

*1) pH=12.4で酸性ソーダを含む

*2) 35%塩酸中和で、その後増加する。

【0038】実施例2

実施例1で回収した、1次塩洗浄回収水溶液33.0g、EDSナトリウム塩洗浄回収水10.7g、2次塩洗浄回収水29.3g、メチルアミノエタンスルホン酸洗浄回収水溶液23.0g、メチルアミノエタンスルホン酸分離ろ液396.8gと、実施例1で用いたと同一組成の新しい水溶液1314.7gを3リットルのセパラブルフラスコに入れ、攪拌下、98%の硫酸59.6gを滴下して、pH=5.98に調整し、フラスコをオ

イルバスに浸漬加熱し、大気圧下で水を蒸発して濃縮した。

【0039】蒸発水量が約305mlとなった時点で、品出により液が白濁したので濃縮を中断し、濃縮液を計量したところ、1555.4gであった。この濃縮液を20℃に冷却し、さらに、1時間、20℃に保持した後、常温で遠心ろ過機に注ぎ固-液分離し、1481.5gのろ液を得た。

【0040】遠心ケーキは、容器を約7.5gの水で洗

11

った回収水溶液で洗浄するとともに、新しい水11.0 gで洗浄し、60.1 gの洗浄EDSナトリウム塩ケーキと、同回収洗浄水溶液26.9 gを得た。これら洗浄EDSナトリウムケーキと、同回収洗浄水溶液の分析値は表2に示す通りであった。

【0041】EDSナトリウムを除いたろ液を再び、オイルバスに浸漬して加熱し-410 mmHgの減圧下に濃縮し、無機塩を晶出させた。蒸発水量が約495 mlとなったところで濃縮を中断し、濃縮液を計量したところ、980.5 gであった。この濃縮液を実施例1の場合と同様、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機に注ぎ、固-液分離し、787.6 gのろ液を得た。遠心ケーキは、まず、約15 gの水で容器を洗った水溶液で洗浄した後、23 gの水で洗浄し、洗浄1次塩ケーキ182.0 gと1次塩洗浄回収水溶液43.3 gを得た。洗浄1次塩ケーキの分析値は表2に示す値であった。

【0042】このろ液と1次塩洗浄回収水溶液を混合し、容器を再びオイルバスに浸漬加熱し、-510 mmHgの減圧下に水を蒸発し、無機塩を晶出させつつ濃縮

12

した。蒸発水量が約195 mlとなったところで濃縮を止め634.3 gの濃縮スラリー液を得た。これを再び、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ、固-液分離して564.8 gのろ液を得た。ケーキは約7 gの水で容器を洗浄し、その水溶液でケーキを洗浄した後、水10.4 gでさらに洗浄し、洗浄2次塩ケーキ63.2 gと回収洗浄水溶液17.9 gを得た。これらの分析値は表2に示す値であった。

【0043】このろ液に19.8 gの水を加え、85℃に昇温して透明液とした後、20℃まで冷却し、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させ、さらに20℃で約1時間保持した後、常温で遠心ろ過し、425.5 gのろ液を得た。遠心ケーキは約7.5 gの水で容器を洗った水溶液で洗浄した後、水11.7 gでさらに洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ135.5 gと同洗浄回収水溶液34.7 gを得た。

【0044】これらの分析値は表2に示す通りであった。

【0045】

【表2】

実施例-2 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) *1) 供給液 1407.5g	(2) 洗浄EDS ナトリウム塩 60.1g	(3) 同左洗浄 回収水溶液 26.9g	(4) 洗浄1次塩 ケーキ 182.0g	(5) 洗浄2次塩 ケーキ 42.3g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 17.9g	(7) 洗浄1次液 エタノール 1328.0g	(8) 同左洗浄 回収水溶液 34.7g	(9) 1次液 エタノール 423.5g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	16.35	0.15	11.47	0.15	16.51	34.39	91.21	34.39	34.70
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.83	trace	0.59	trace	trace	0.84	0.01	2.30	3.21
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	2.10	53.16	7.82	trace	trace	0.14	trace	0.40	0.56
(4) 食 塩 (wt%)	12.72	0.44	8.26	51.53	83.26	9.80	0.10	11.88	16.64
(5) 芒 硝 (wt%)	1.14	26.44	4.65	41.46	9.78	0.60	trace	0.76	1.07

*1) 実施例-1の回収液と新液を加えた液であり、各成分分析値はこれらの各成分値から計算により求めたものである。

そのほか苛性ソーダが含まれている。
*2) 98%硫酸中和で、その後増加する。

【0046】実施例3

メチルアミノエタンスルホン酸ナトリウム塩と、CES
ナトリウム塩から合成された、メチルアミノエタンスル
ホン酸=0.93%、メチルアミノジエタンスルホン酸
=24.04%、食塩=6.08%を含むpH=10.
65の水溶液497.0gと、実施例1で用いたと同一
組成液1207.5gを3リットルのセパラブルフラス
コに入れて混合し、98%の硫酸80.9gを滴下し、
pH=5.2とした後、容器をオイルバスに浸漬、加熱
し、大気圧下、水を蒸発して濃縮した。

【0047】蒸発水量400mlとなったところで、晶
出物の析出が見られたので、濃縮を中断し、1379. 50

5gの濃縮液を得た。この濃縮液を実施例2の場合と同
様に冷却して、EDSナトリウム塩を晶出させ、常温で
遠心ろ過機にかけ、固-液分離し、ろ液1335.6g
を得た。遠心ケーキは合計13.2gの水で洗浄し、洗
浄EDSナトリウム塩ケーキ27.1gと同洗浄回収水
溶液22.3gを得た。これらの分析値は表3に示す通
りであった。

【0048】ろ液を実施例2の場合と同じように、再び
濃縮し、無機塩を晶出させ、蒸発水量450mlとなっ
たところで濃縮を中断し、883.1gの濃縮スラリー
液を得た。この濃縮液を保温された遠心ろ過機にかけ固
-液分離し、ろ液708.8gを得た。遠心ケーキは3

4. 9 gの水で洗浄し、洗浄1次塩ケーキ164. 6 gと同洗浄回収水溶液35. 9 gを得た。洗浄塩ケーキの分析値は表3の通りであった。

【0049】このろ液と洗浄回収水溶液を混合し、オイルバスに浸し、減圧下に水を約190ml蒸発して濃縮し、濃縮スラリー液552. 2 gを得た。濃縮液は保温遠心ろ過機により固-液分離、467. 3 gのろ液を得た。遠心ケーキは実施例2と同様合計21. 3 gの水で洗浄し、洗浄2次塩ケーキとして、メチルアミノジエタンスルホン酸を含んだケーキ76. 0 gと同洗浄回収水溶液21. 3 gを得た。これらの分析値は表3の通りで*

*あった。

【0050】ろ液に17. 5 gの水を加え、昇温して透明液とした後20℃に冷却し、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させ、常温で遠心ろ過により固-液分離し、354 gのろ液を得、遠心ろ過ケーキは合計17. 8 gで洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ108. 7 gと、同洗浄回収水溶液32. 2 gを得た。これらの分析値は表3に示す値であった。

【0051】

【表3】

実施例-3 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液	(2) 洗浄EDS ケーキ	(3) 同左洗浄 回収水溶液	(4) 洗浄1次塩 ケーキ	(5) 洗浄2次塩 ケーキ	(6) 同左洗浄 回収水溶液	(7) 洗浄メチルア ミノエタンスル ホン酸ケーキ	(8) 同左洗浄 回収水溶液	(9) 洗浄メチルア ミノエタンスル ホン酸ケーキ
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	1704. 6g 8. 17	27. 1g 0. 11	22. 3g 5. 43	164. 6g 0. 04	76. 0g 0. 09	22. 1g 8. 99	108. 7g 90. 59	32. 2g 17. 20	354. 0g 7. 73
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	7. 32	0. 10	4. 86	0. 03	15. 91	12. 50	0. 87	18. 37	28. 07
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1. 29	56. 21	13. 60	trace	trace	0. 10	trace	0. 25	0. 39
(4) 食 塩 (wt%)	9. 83	0. 17	6. 50	26. 76	69. 51	8. 99	0. 10	10. 54	16. 66
(5) 芒 硝 (wt%)	0. 84	21. 92	5. 36	66. 25	5. 94	0. 46	trace	0. 68	1. 08

*1) メチルアミノジエタンスルホン酸液と新しい液を加えたものであり、分析値はこれら各々の分析値から計算により算出した値である。

*2) 98%硫酸中和で、その後増加する。

【0052】実施例4

50 実施例3で回収したEDS洗浄回収水溶液=10. 5

g、2次塩洗浄回収水溶液=10.9g、メチルアミノエタンスルホン酸洗浄回収水溶液=21.5g、メチルアミノエタンスルホン酸分離液=342.7gと、実施例1で用いた液と同一組成液=1137.7gを3リットルのセパラブルフラスコに入れ、攪拌下に35%塩*

*酸107.4gを滴下し、pH=5.2に調整した後、実施例3と同様の実験を行い、表4に示す実験結果を得た。

【0053】

【表4】

実施例-4 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) *1 供給液	(2) 洗浄EDS ナトリウム塩ケーキ	(3) 同左洗浄 回収水溶液	(4) 洗浄1次塩 ケーキ	(5) 洗浄2次塩 ケーキ	(6) 同左洗浄 回収水溶液	(7) 洗浄3次塩 エタンスルホン酸ケーキ	(8) 同左洗浄 回収水溶液	(9) 洗浄4次塩 エタンスルホン酸分離液
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	1522.3g	10.41	6.61	0.06	0.10	9.80	91.00	19.07	376.9g
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	7.03	0.11	4.46	0.03	0.07	6.62	0.48	16.88	25.70
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.55	50.84	12.68	0.01	trace	0.13	trace	0.34	0.53
(4) 食 塩 (wt%)	12.50	1.73	10.75	90.89	88.46	10.49	0.10	10.67	16.76
(5) 芒 硝 (wt%)	1.18	23.87	0.97	2.07	4.53	0.38	trace	0.61	0.96

*1) 実施例-3の回収液と新しい液を加えた量で、分析値はこれら各々の分析値から計算で算出した値である。

*2) 35%塩酸による中和で、その後増加する。

【0054】 比較例1

実施例1で用いたと同一組成2650.0gを、3リットルセパラブルフラスコに入れ、35%塩酸250.2gを滴下して、pH=6.0に調整した後、容器をオイルバスに浸漬して、大気圧下に濃縮した。実施例1の場合と同様、蒸発水量が約790mlとなった時点で、濃縮液は晶出物により白濁したが、さらに濃縮を続け、蒸

発水量1410mlの時点で濃縮を中断した。濃縮液量は1485.7gであった。

【0055】この濃縮液を冷却しないよう手早く、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ固液分離し、ろ液1240.8gを得た。遠心ケーキは実施例2~4と同様、合計49.0gの水で洗浄して、洗浄1次塩ケーキ226.3gと、同回収洗浄水溶液5

9. 1 gを得た。洗浄1次塩ケーキの分析値は、表5の通りであった。

【0056】ろ液と回収洗浄水溶液を混合し、再び容器をオイルバスに浸漬して、大気圧下で濃縮し、蒸発水量が約470mlの時点で濃縮を止め、濃縮スラリー液826.3gをた。この濃縮液を前の場合と同様、約90℃の熱水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ、640.9gのろ液を得た。遠心ケーキは合計45.6gの水で洗浄し、洗浄2次塩ケーキ171.5gと、同洗浄回収水溶液52.1gを得た。これらの分析値は、表5に示す値であった。

【0057】ろ液は水を加えることなく、そのままゆっくり攪拌しつつ20℃に冷却し、さらに1時間20℃に冷却し、さらに1時間、20℃に保持して、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させた。このスラリー液を常温で遠心ろ過機にかけ、ろ液424.0gを得た。遠心ケーキは合計32.6gの水で洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ180.4gと同洗浄回収水溶液55.8gを得た。これらの分析値は、表5に示す値であった。

【0058】

【表5】

比較例-1 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) *1) 供給液 1650.0g	(2) 洗浄1次塩 ケーキ 226.3g	(3) 洗浄2次塩 ケーキ 172.5g	(4) 同左洗浄 回収水溶液 52.1g	(5) 洗浄/メチル エタンスルホン酸ケーキ 180.4g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 55.8g	(7) メチルアミノ エタンスルホン酸分離ろ液 424.0g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	11.15	0.07	0.13	14.21	68.22	30.01	31.60
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.44	trace	trace	0.83	0.02	2.27	3.57
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.83	0.01	trace	2.38	15.46	6.97	3.22
(4) 食 塩 (wt%)	11.38	89.96	82.14	10.77	3.63	11.01	16.51
(5) 芒 硝 (wt%)	1.19	3.05	10.87	0.76	0.24	0.65	0.98

* 1) pH=12.4で苛性ソーダを含む。

* 2) 35%塩酸による中和で、その後 増加する。